

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2004/026963 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 77/00,
23/08, C08K 11/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008978

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. August 2003 (13.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 37 820.7 19. August 2002 (19.08.2002) DE
103 29 451.1 1. Juli 2003 (01.07.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ULRICH, Ralf
[DE/DE]; Ter-Meer Platz 9, 47803 Krefeld (DE).
MAHLKE, Matthias [DE/DE]; Berrischstrasse 186,
50769 Köln (DE). SCHÄFER, Marcus [DE/DE];
Wallerspfad 17, 47802 Krefeld (DE). SCHULTE,
Helmut [DE/DE]; Horstdyk 73a, 47803 Krefeld
(DE). SCHWARZ, Peter [DE/DE]; Am Heckerhof
46, 47800 Krefeld (DE). HOCH, Martin [DE/DE];
von-Kessler-Strasse 8, 52525 Heinsberg (DE). PARG,
Roland [DE/DE]; Ludwig-Girtler-Strasse 5, 51373 Lev-
erkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ELASTOMER MODIFIED POLYAMIDES FOR IMPROVING THE BREAKING RESISTANCE OF FILMS AND
HOLLOW ELEMENTS

(54) Bezeichnung: ELASTOMERENMODIFIZIERTE POLYAMIDE ZUR VERBESSERUNG DER KNICKBRUCHFESTIG-
KEIT VON FOLIEN UND HOHLKÖRPERN

(57) Abstract: The invention relates to molded flexible polyamide materials containing polyamide and olefin/vinyl acetate copoly-
mers, films and hollow elements comprising at least one layer of said molded materials, and methods for producing the molded
materials, films, and hollow elements.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft flexible Polyamidformmassen enthaltend Polyamid und Copolyme-
risate aus Olefinen und Vinylacetat, sowie Folien oder Hohlkörper, enthaltend zumindest eine Schicht aus diesen Formmassen und
Verfahren zur Herstellung der Formmassen bzw. Folien und Hohlkörper.

WO 2004/026963 A1

Elastomerenmodifizierte Polyamide zur Verbesserung der Knickbruchfestigkeit von Folien und Hohlkörpern

Die vorliegende Erfindung betrifft flexible Polyamidformmassen enthaltend Polyamid und Copolymerisate aus Olefinen und Vinylacetat, sowie Folien oder Hohlkörper, enthaltend zumindest eine Schicht aus diesen Formmassen und Verfahren zur Herstellung der Formmassen bzw. Folien und Hohlkörper.

Polyamide zeichnen sich durch eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften wie z.B. hohe Zähigkeit, hohe Temperaturfestigkeit u.a. aus, die ihnen im Bereich der technischen Thermoplaste einen festen Platz im Markt sichern. Diese Basiseigenschaften des Polymeren werden im Allgemeinen durch die Zugabe von Zusatzstoffen oder Additiven modifiziert. Polymeres und Additive zusammen ergeben die sogenannte Formmasse. Polyamidformmassen kommen in vielen Anwendungen zum Einsatz. Beispielhaft genannt seien Spritzgussteile z.B. für den Automobilmarkt oder Extrudate wie Folien oder Hohlkörper für den Verpackungsbereich.

Aus der Literatur (z.B. H.-G. Elias, „An introduction to polymer science“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997) ist bekannt, dass die Morphologie und mechanische Eigenschaften von Thermoplaste durch Zugabe von Elastomeren beeinflusst wird. Beispielsweise wird die Schlagzähigkeit insbesondere die Trockenschlagzähigkeit und die Bruchdehnung erhöht, während das E-Modul und die Kugeldruckhärte erniedrigt werden.

Die Kombination von Polyamiden mit Elastomeren z.B. zur Verbesserung der oben angeführten Eigenschaften ist in Patenten beschrieben. Vielfach werden elastische Polymere, wie beispielsweise Polyolefine, aber auch Elastomere auf der Basis von Kautschuken wie Polybutadien/Acrylnitril oder modifizierte Pfropfpolymerisate zugemischt. Beispielsweise ist die Kombination von Polyamiden und elastomeren Polypropylenen aus EP-B 0 640 650 B1 und DE-C 4131908 bekannt. EP-A 34 704

offenbart Mischungen aus Polyamid 66, Polyamid 6 und EPDM. Der Einsatz von Schlagzähmodifikatoren ist beispielsweise auch in EP-B 0 583 706 und US-A 4 410 661 beschrieben. Häufiger Nachteil solcher Blends ist eine mangelnde Wärmeformbeständigkeit.

Teilweise sind auch Anwendungen von elastomermodifizierten Polymeren im Bereich der Folien und Hohlkörper beschrieben. DE-A 19 621 688 beschreibt die Herstellung transparenter, nicht blockender Folien auf Polystyrolbasis, die durch Zugabe von Styrol-Butadien-Blockcopolymeren und Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit 8 % Vinylacetatgehalt, sowie drei weiteren Additiven modifiziert werden. DE-A 19 535 400 offenbart thermoplastische Formmassen auf Basis von Polystyrol, die durch Zugabe von Polyamid, Ethylen-Butylen-Styrol-Blockcopolymeren und vier weiteren Komponenten modifiziert werden. Nachteilig an den Patenten ist die hohe Anzahl an Komponenten, die zur gewünschten Modifizierung benötigt werden. Weiterhin enthalten die Formmassen Elastomere mit ungesättigten Einheiten, die z.B. durch enzymatischen Abbau oder ozonolytisch zur Spaltung des Elastomeren führen können.

EP-A 0 382 048 offenbart thermoplastische Formmassen aus teilkristallinem Polyamid 66 oder teilkristallinen teilaromatischen Copolyamiden, die u.a. auch einen Kautschuk bestehend aus Monomeren der Gruppe der α -Olefine, primären oder sekundären Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren oder epoxydhaltigen Monomeren, oder aus einem Kautschuk ohne säurefunktionellen Gruppen enthalten. Die beschriebene Zusammensetzung der thermoplastischen Formmassen ermöglicht jedoch vorrangig Anwendungen im Bereich der großflächigen Formteile wie Radblenden oder Kraftfahrzeugaußenteile. Nachteilig für Anwendungen im Folienbereich sind die hohe Steifigkeit und Festigkeit. Ähnliches gilt auch für EP 0 532 963.

Die Patentanmeldungen WO-A 00/23507, WO-A 00/23508 und WO-A 00/23515 beschreiben die Erhöhung der Knickbruchfestigkeit von Folien, die nanoskalige Füll-

stoffe enthalten. Teilaromatische Copolyamide mit Partikeln einer Ausdehnung von weniger als 100 nm werden aus dem vollständig aufgeschmolzenen Zustand mit einer Rate zwischen 10°C und 20°C pro Minute abgekühlt, wobei von der Oberfläche der Partikel ausgehend kristalline Strukturen entstehen. Die Barriereigenschaften solcher Materialien sind erhöht. Die Erhöhung der Knickbruchfestigkeit wird durch eine Modifizierung der Verfahrensparameter erreicht. Es ist jedoch als ein wesentlicher Nachteil anzusehen, dass bei dem Verfahren die oben definierten Parameter eingehalten werden müssen.

Im Patent JP-A 2000168010 werden Polyamidverbunde offenbart, die Copolymere aus aliphatischen Polyamiden, Polyoxyalkylenglykol und zusätzlich Polybutadien zur Verbesserung der Durchstoßfestigkeit enthalten. Nachteilig ist, dass verschiedene Additive verwendet werden müssen, was die Transparenz negativ beeinflussen kann. WO 93/00404 A1 beschreibt die Herstellung von flexiblen Filmen auf Polyamidbasis durch Zugabe von 5 – 50 % eines durch funktionale Gruppen modifizierten Polyolefins. Von Nachteil ist der hohe Gehalt an Olefin anzusehen, der zur erhöhten Trübung führen kann.

In DE-C 3941529, JP-A 51028138 und JP-A 60161453 werden Polyamidzusammensetzungen offenbart, die jeweils ein verseiftes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (Verseifungsgrade > 90 %) enthalten. Die Verseifung von Ethylen-Vinylacetat stellt einen zusätzlichen Verfahrensschritt dar, außerdem ist die Verträglichkeit zwischen dem hydrolysierten Copolymer und dem Harz nicht notwendigerweise zufriedenstellend.

In EP-A 0225164 wird beschrieben, dass die Knickbruchfestigkeit von Mehrschichtfolien verbessert werden kann, indem die Polyamidschicht zwischen Schichten z.B. aus Copolymeren aus Ethylen und Carboxylsäuren eingebettet wird. Nachteilig bei dieser Methode ist, dass zur Erhöhung der Knickbruchfestigkeit 3 Schichten benötigt werden.

Folien und Hohlkörper, die eine Polyamidschicht enthalten, zeichnen sich durch eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften aus. Zu nennen sind insbesondere gute optische Eigenschaften wie hohe Transparenz von Folien bzw. Hohlkörper mit hohem Oberflächenglanz. Außerdem von Bedeutung sind die guten mechanischen Eigenschaften wie hohe Zähigkeit, hohe Durchstoßfestigkeit, hohe Weiterreißfestigkeit und andere. Hinzu kommt eine einfache Herstellbarkeit und einfache Weiterverarbeitbarkeit.

Von besonderer Bedeutung für viele Einsatzgebiete für Folien und Hohlkörper, insbesondere für den Einsatz im Verpackungssektor z.B. für Lebensmittel oder Kosmetika ist eine niedrige Durchlässigkeit für Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid, Fette, Aromastoffe und andere wesentliche Komponenten des verpackten Gutes bzw. für Stoffe, die vom verpackten Gut ferngehalten werden sollen, sowie eine hohe Flexibilität der Folie.

Die erfindungsgemäße Aufgabe bestand in der Erhöhung der Knickbruchfestigkeit von Folien bzw. Hohlkörpern enthaltend mindestens eine Schicht aus Formmassen auf Polyamidbasis, wobei die gängigen Herstellungsverfahren weiterhin verwendet werden können.

Überraschenderweise konnte nun gezeigt werden, dass durch Modifizierung von Polyamiden mit Elastomeren, nämlich Copolymerisaten aus Olefinen und Vinylacetat, die Aufgabe gelöst wird und z.B. die oben geforderten Eigenschaften bezüglich hoher Flexibilität der Folie erzielt werden können. In einer bevorzugten Variante der Erfindung wird als Elastomer Ethylen-Vinylacetat-Polymer verwendet. In einer besonders bevorzugten Variante der Erfindung werden als Elastomer Ethylen-Vinylacetat-Polymer mit hohen Gehalten an Vinylacetat verwendet. Die Modifizierung des Polyamidharzes kann mit einem Masterbatch oder durch Granuladmischung der Einzelkomponenten erfolgen.

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend

- A) 99,9-50 Gewichtsprozent Polyamid und
- B) 0,1-50 Gewichtsprozent Copolymerisate aus Olefinen und Vinylacetat.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung dieser Polyamid-Formmassen zur Herstellung von Folien oder Hohlkörpern.

Gegenstand dieser Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen durch Schmelzcompoundierung der Komponenten sowie der entsprechenden Folien und Hohlkörper enthaltend zumindest eine Schicht der erfindungsgemäßen Formmasse.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin bevorzugt ein- oder mehrschichtige Folien oder Hohlkörper enthaltend mindestens eine Schicht der erfindungsgemäßen Formmasse.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin bevorzugt mono- oder biaxial gestreckte ein- oder mehrschichtige Folien oder Hohlkörper enthaltend mindestens eine Schicht der erfindungsgemäßen Formmasse.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem Verpackungen aus einer erfindungsgemäßen Folie oder einem erfindungsgemäßen Hohlkörper.

Bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt sind Ausführungsformen, welche von den unter bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt genannten Parametern, Verbindungen, Definitionen und Erläuterungen Gebrauch machen.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Definitionen, Parameter, Verbindungen und Erläuterungen können jedoch auch unter-

einander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden.

Bei dem Polyamid, das in der Polyamidschicht der erfindungsgemäßen Formmassen, Folien oder Hohlkörper enthalten ist, handelt es sich um ein bekanntes aliphatisches oder aromatisches oder teilaromatisches Homopolyamid oder Copolyamid oder um eine Mischung aus mehreren Polyamiden. Bevorzugt eingesetzt werden beispielsweise und unabhängig voneinander Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 10, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 46, Polyamid 610, Polyamid 6I, Polyamid 612, Polyamid 6/66, Polyamid 6I/6T, Polyamid MXD6, Polyamid 6/6I, Polyamid 6/6T, Polyamid 6/IPDI und Copolymeren sowie Polymermischungen dieser Gruppen.

Besonders bevorzugt eingesetzt wird Polyamid 6 oder Polyamid 66 oder ein Copolyamid aus Caprolactameinheiten und Einheiten abgeleitet von Hexamethylen-diamin und Isophthalsäure oder Hexamethyldiamin und Terephthalsäure oder Hexamethyldiamin und Adipinsäure.

Die erfindungsgemäße Modifizierung von Polyamiden erfolgt durch Elastomere mit polaren Gruppen, bevorzugt mit Olefin-Vinylacetat-Copolymerisaten oder Ethylen-Acrylat-Copolymerisaten. Die Olefin-Vinylacetat-Copolymerisate haben ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel, bestimmt mittels GPC) im Bereich von 30 kg/mol bis 500 kg/mol und MFI-Werte von 0,5 bis 100. Diese Copolymerisate haben vorteilhafterweise einen Vinylacetatgehalt von 30 bis 99 Gewichtsprozent, bevorzugt 40-95 Gewichtsprozent und äußerst bevorzugt 80-90 Gewichtsprozent.

Die Auswahl erfindungsgemäß einzusetzender Olefin-Vinylacetat-Copolymerisate in Bezug auf den MFI-Wert bzw. Molgewicht richtet sich nach den Gegebenheiten der Verarbeitung des Polyamides. Die Einmischung in das erfindungsgemäße Polyamid kann in einem Extruder erfolgen, der über ausreichende Mischzonen verfügt. Es kann ein Masterbatch oder eine Granulatmischung der Einzelkomponenten der erfin-

dungsgemäßen Komponenten in einem Extruder gemischt und direkt zu entsprechenden Formmassen verarbeitet werden oder es wird zunächst ein Konzentrat in einem Mischorgan hergestellt. Die Bedingungen der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung richten sich hauptsächlich nach dem Schmelzverhalten des Polyamides und dessen Viskosität und sind für den Fachmann dementsprechend leicht zu ermitteln. So liegen die Massetemperaturen z.B. zwischen 250°C und 330°C, bevorzugt zwischen 265°C und 300°C, die Verweilzeit kann zwischen 0,5 und 5 Minuten, bevorzugt zwischen 0,5 und 2 Minuten liegen

Bevorzugte Olefin-Vinylacetat-Copolymerisate sind zum Beispiel Levamelt 400, Levamelt 450, Levamelt 500, Levamelt 600 HV, Levamelt 700, Levamelt 800 und Levapren 8939, welche von der Bayer AG erhältlich sind. Diese Polymerisate enthalten jeweils $40 \pm 1,5$ Gewichtsprozent Vinylacetat, bzw. $50 \pm 1,5$ Gewichtsprozent Vinylacetat, bzw. $60 \pm 1,5$ Gewichtsprozent Vinylacetat, bzw. $70 \pm 1,5$ Gewichtsprozent Vinylacetat, bzw. $80 \pm 2,0$ Gewichtsprozent Vinylacetat bzw. $92 \pm 2,0$ Gewichtsprozent Vinylacetat.

Diese Olefin-Vinylacetat-Copolymerisate können auch in Form einer Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen der genannten Olefin-Vinylacetat-Copolymerisate eingesetzt werden.

Die Herstellung der Olefin-Vinylacetat-Copolymerisate erfolgt mit den in der Technik üblichen Copolymerisationsverfahren, beispielsweise durch Hochdruckcopolymerisation mit Hilfe radikalisch zerfallender Initiatoren. Die Copolymerisation kann dabei in der Gasphase, in Lösung oder in einer Suspension sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt ist jedoch die Lösungspolymerisation, weil diese in besonderer Weise geeignet ist, gelfreie Produkte für die Folienextrusion zu erzeugen.

Derartige Herstellungsverfahren sind dem in der Kautschuktechnik arbeitenden Fachmann bekannt und beispielsweise in *V.E. Rohde, 141. Meeting at the ACS*,

Louisville 1992, aber auch in EP-A 0 341 499, DE-A 3 825 450 und EP-A 0 510 478 beschrieben.

Die Olefin-Vinylacetat-Copolymerisate werden bevorzugt in reiner Form, können jedoch auch in Abmischungen mit anderen polaren Olefin-Copolymeren beispielsweise Olefin-Vinylalkohol-Copolymerisate, Olefin-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate, Olefin-Acrylsäureester-Copolymerisate eingesetzt werden. Diese Zusätze können 0,1 bis 50 Gewichtsprozent der erfindungsgemäßen Formmassen ausmachen. Die Elastomere machen bevorzugt 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, der erfindungsgemäßen Formmassen aus.

Die erfindungsgemäßen Folien oder Hohlkörper können aus nur einer Polyamidschicht bestehen oder einen mehrschichtigen Aufbau aufweisen. Im Falle des mehrschichtigen Aufbaus können die weiteren Schichten z.B. aus Polyolefinen wie z.B. Polyethylen oder Polyethylencopolymeren wie z.B. Copolymeren aus Ethylen und Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Barrierepolymeren wie z.B. Polyvinylidenchlorid oder Copolymeren aus Ethylen und Vinylalkohol bestehen.

Weiterhin können die Formmassen bevorzugt nanohaltige Füllstoffe enthalten.

Der Einsatz von nanoskaligen Systemen zur Erhöhung der Barriereigenschaften ist in der Literatur beschrieben. EP-A 0 358 415 beschreibt Folien aus Polyamiden, die Schichtsilikate enthalten und dadurch eine gesteigerte Sauerstoffbarriere aufweisen. Die Gleiteigenschaften und die Transparenz von einschichtigen amorph abgeschreckten Folien bleibt gegenüber reinem Polyamid 6 unverändert. Nachteilig an diesen Folien ist die Zunahme der Steifigkeit und damit verbunden die Abnahme der Knickbruchfestigkeit.

In den Patentanmeldungen WO-A 93/04117, WO-A 93/04118 und WO-A 93/11190 sind Polymere enthaltend Nanokomposite mit plättchenförmigen Partikeln im Dickenbereich von wenigen Nanometern beschrieben. Insbesondere werden

Komposite aus Polyamid 6 und Montmorillonit bzw. Polyamid 6 und Silikaten erwähnt. Vorteilhaft ist in diesem Fall eine parallele Ausrichtung der Partikel zur Folienoberfläche. Es werden Anwendungen als Monofolie und Mehrschichtfolie beschrieben, wobei die gefertigten Folien optional gereckt werden können, um eine verbesserte Orientierung der Nanopartikel zu erreichen. Vorteile solcher Folien sind wiederum die erhöhten Barriereigenschaften, eine erhöhte Festigkeit im feuchten Zustand und eine geringere Wasseraufnahme. Die wesentlichen Nachteile solcher Folien bestehen in der hohen Steifigkeit und die dadurch verursachte geringe Knickbruch- und Durchstoßfestigkeit.

EP-A 0 810 259 beschreibt Polyamidformmassen, die nanoskalige Füllstoffe aus der Gruppe der Oxide und Oxidhydrate von Metallen und Halbmetallen enthalten, sowie Folien und Hohlkörper die mindestens eine entsprechende Polyamidschicht aufweisen. Die Sauerstoffpermeation solcher Folien ist bei nahezu unveränderter Trübung erniedrigt. Nachteilig ist wiederum die hohe Steifigkeit und die geringere Knickbruchfestigkeit, sowie der geringere Glanz.

Nanoskalige Füllstoffe sind Partikel, deren Längenabmessung in eine wählbare Richtung weniger als 1 Mikrometer beträgt. Die Bestimmung der mittleren Partikelgröße erfolgt z.B. durch visuelle Beurteilung transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen von Ultradünnschnitten der entsprechenden Formmassen. Falls die Partikel stark anisotrop sind, ist unter der Partikelgröße die Abmessung der kleinsten auftretenden Achse zu verstehen. So ist im Falle von plättchenförmigen Partikeln unter der Partikelgröße die Plättchendicke zu verstehen. Eine Übersicht über nanoskalige Füllstoffe ist z.B. in *Nanocomposites – auf dem Weg zur Anwendung*, KU Kunststoffe, 10, 91, 2001, 178 – 190 gegeben.

Die erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen Füllstoffe können aus der Gruppe der Oxide, Oxidhydrate von Metallen oder Halbmetallen ausgewählt sein. Bevorzugt werden erfindungsgemäß Oxide oder Oxydhydrate eines Elementes aus der Gruppe

Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Silizium, Zinn, Titan, Zirkonium, Zink, Yttrium oder Eisen eingesetzt.

Weiterhin können auch dendritische oder hochverzweigte Verbindungen eingesetzt werden. Diese können z.B. aus der Gruppe der Polyethylenimine, Polypropylenimine, Polyesteramide, Polyester oder Polyether ausgesucht sein.

Bevorzugt eingesetzt werden nanoskalige Füllstoffe aus der Gruppe der Schichtsilikate. Diese können aus der Gruppe der Phyllosilikate wie Magnesiumsilikat oder Aluminiumsilikat, sowie Montmorillonit, Saponit, Beidellit, Nontronit, Hectorit, Stevensit, Vermiculit, Halloysit oder deren synthetische Analoga stammen und organisch modifiziert sein können.

Die nanoskaligen Füllstoffe können bereits zum Beginn der Polymerisation dem Reaktionsansatz zugegeben werden. Es ist aber auch möglich, das bereits existierende Polymer in einem zweiten Verfahrensschritt mit nanoskaligen Füllstoffen zu modifizieren. Es können 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,1 – 5,0 Gew. %, an nanoskaligen Füllstoffen in das Polymer eingearbeitet werden.

Die Zugabe der erfindungsgemäßen Füllstoffe kann vor, während oder nach der Polymerisation erfolgen. Auch eine getrennte Zugabe der verschiedenen Füllstoffe ist möglich. Die Zugabe der nanoskaligen Partikel erfolgt bevorzugt während der Polymerisation. Die Zugabe der erfindungsgemäßen Elastomeren erfolgt vorzugsweise als Dry Blend oder als Masterbatch.

Die erfindungsgemäßen Füllstoffe können bei der Zugabe schon als Partikel mit der letztendlich in der Formmasse auftretenden Partikelgröße vorliegen. Alternativ können die erfindungsgemäßen Füllstoffe in Form von Vorstufen zugegeben werden, aus denen die letztendlich in der Formmasse auftretenden Partikel erst im Laufe der Zugabe bzw. Einarbeitung entstehen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, Folien oder Hohlkörper werden in bekannter Weise z.B. durch Extrusion, Coextrusion, Beschichten, Kaschieren oder Blasformen hergestellt. Im Falle der Folien kann die Extrusion oder Coextrusion z.B. nach dem sogenannten Chill-roll-Verfahren oder nach dem Blasextrusionsverfahren bzw. Blas-coextrusionsverfahren erfolgen. Bei mehrschichtigen Folien oder Hohlkörpern können die handelsüblichen Haftvermittler eingesetzt werden.

Die Ausgangspolyamide für die erfindungsgemäßen Polyamid-Formmassen können in einem kontinuierlichen oder in einem diskontinuierlichen Verfahren in bekannter Weise hergestellt werden. Bei einem diskontinuierlichen Verfahren kann es sich z.B. um die Polymerisation in einem Autoklaven handeln. Bei einem kontinuierlichen Verfahren kann es sich z.B. um die Polymerisation in einem sogenannten VK-Rohr handeln. Bevorzugt erfolgt die Herstellung nach einem kontinuierlichen Verfahren. Zur Erreichung hoher Molmassen, wie sie für die Anwendung als Folienmaterial häufig erforderlich sind, kann der Polymerisation in Schmelze eine Nachkondensation in fester Phase nachgeschaltet sein. Die Zugabe der erfindungsgemäßen Elastomeren erfolgt vorzugsweise als Dry Blend oder als Masterbatch.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, Folien oder Hohlkörper können vor ihrem letztendlichen Einsatzzweck weiter bearbeitet oder umgeformt werden. So können die erfindungsgemäßen Folien z.B. tiefgezogen werden. Die erfindungsgemäßen Folien oder Hohlkörper können z.B. zu Verpackungszwecken eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Folien oder Hohlkörper können z.B. zur Verpackung von Lebensmitteln, wie Fleisch und Fleischprodukten, Wurst, Käse, Getränke u.a. verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Folien oder Hohlkörper können z.B. auch zur Verpackung von Kosmetika wie z.B. Sonnenschutzcremes oder Chemikalien wie z.B. Pflanzenschutzmittel verwendet werden. Des weiteren können die erfindungsgemäßen Hohlkörper als Leitungen oder Tanks dienen. Dabei kann es sich z.B. um Leitungen oder Tanks für Kraftstoffe oder Öle für Automobile handeln.

Die hier gefundene deutliche Verbesserung der Knickbruchfestigkeit durch die Zumischung des erfindungsgemäßen Elastomers war besonders überraschend, weil nach dem Stand der Technik bisher nur säuregepfropfte Ethylen-Propylen-Copolymere als Polyamidmodifikatoren empfohlen wurden. Überraschenderweise tritt die Wirkung bereits bei Zumischungen von 1 Gewichtsprozent auf, wobei die einwandfreie Extrudierbarkeit zu sehr dünnen Folien überraschenderweise gewährleistet bleibt.

Beispiele:**Prüfmethoden:**

Die Ermittlung der Knickbruchfestigkeit erfolgt nach dem Gelboflextest (MIL-B-131D). Temperatur und relative Feuchte entsprechen dem Raumklima. Der Probenzuschnitt beträgt $l = 29,6 \text{ cm}$, $b = 22,0 \text{ cm}$, $d \text{ ca. } 60 \text{ }\mu\text{m}$. Die Drehung des Zylinder erfolgt um 360 Grad, bei einer Hublänge von 10,5 cm und einer Hubfrequenz von 35/min.

Der MFI wurde gemessen nach DIN 53735 unter den Bedingungen 190°C und 2,16 kg.

GPC wurde unter Standardbedingungen auf einer Shodex RI-71 Säule und mit THF als Lösemittel bei 45 °C durchgeführt. 100 μl einer 0,05 % Lösung des Polymeren wurden injiziert. Für die Kalibrierung wurden Polystyrol-Standarts verwendet. Die Ergebnisse wurden durch kommerziell erhältliche Polyvinylacetat-Standarts validiert.

Verwendete Materialien

Durethan® B 38 FKA, kommerziell erhältliches Polyamid der Fa. Bayer AG

Levamelt™ 400, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit 40 % Gewichtsprozent Vinylacetat, einem MFI-Wert von 1,5 der Fa. Bayer AG

Levamelt™ 800 HV, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit 80 % Gewichtsprozent Vinylacetat und einem MFI-Wert von 4 der Fa. Bayer AG

Vergleichsbeispiel 1:

40 kg eines kommerziell erhältlichen Polyamids (Durethan® B38 FKA) werden in einem Extruder mit Breitschlitzdüse bei einem Massedruck von 122 bar, einer Massetemperatur von 255 °C und einer Drehzahl von 79 Upm verarbeitet. Der Chillroll beträgt 60°C, die Kühlwalze wird mit 40°C betrieben. Die Anlagen-geschwindigkeit beträgt 46 m/min.

Beispiel 1:

36 kg eines kommerziell erhältlichen Polyamids (Durethan® B 38 FKA) und 4 kg eines Polyamid-Masterbatch (Durethan® B 38 FKA) enthaltend 5 % Levamelt 400 mit einem Vinylacetatanteil von 40 % werden analog Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet.

Beispiel 2:

36 kg eines kommerziell erhältlichen Polyamids (Durethan® B 38 FKA) und 4 kg eines Polyamid-Masterbatch (Durethan® B 38 FKA) enthaltend 2 % Levamelt 400 mit einem Vinylacetatanteil von 40 % werden analog Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet.

Beispiel 3:

36 kg eines kommerziell erhältlichen Polyamids (Durethan® B 38 FKA) und 4 kg eines Polyamid-Masterbatch (Durethan® B 38 FKA) enthaltend 1 % Levamelt 400 mit einem Vinylacetatanteil von 40 % werden analog Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet.

Beispiel 4:

36 kg eines kommerziell erhältlichen Polyamids (Durethan® B 38 FKA) und 4 kg eines Polyamid-Masterbatch (Durethan® B 38 FKA) enthaltend 0,5 % Levamelt 400 mit einem Vinylacetatanteil von 40 % werden analog Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet.

Beispiel 5:

36 kg eines kommerziell erhältlichen Polyamids (Durethan® B 38 FKA) und 4 kg eines Polyamid-Masterbatch (Durethan® B 38 FKA) enthaltend 5 % Levamelt 800 mit einem Vinylacetatanteil von 80 % werden analog Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet.

Beispiel 6:

36 kg eines kommerziell erhältlichen Polyamids (Durethan® B 38 FKA) und 4 kg eines Polyamid-Masterbatch (Durethan® B 38 FKA) enthaltend 2 % Levamelt 800 mit einem Vinylacetatanteil von 80 % werden analog Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet.

Beispiel 7:

36 kg eines kommerziell erhältlichen Polyamids (Durethan® B 38 FKA) und 4 kg eines Polyamid-Masterbatch (Durethan® B 38 FKA) enthaltend 1 % Levamelt 800 mit einem Vinylacetatanteil von 80 % werden analog Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet.

Beispiel 8:

36 kg eines kommerziell erhältlichen Polyamids (Durethan® B 38 FKA) und 4 kg eines Polyamid-Masterbatch (Durethan® B 38 FKA) enthaltend 0,5 % Levamelt 800 mit einem Vinylacetatanteil von 80 % werden analog Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet.

Die Produkte aus Vergleichsbeispiel 1 und den Beispielen 1 bis 2 wurden bezüglich Knickbruch und Trübung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Knickbruchfestigkeit (Foliendicke ca. 60 µm)

	Knickbruchfestigkeit [200 Hübe] (Summe aus 3 Messungen)
Vergleichsbeispiel	10/4/2//16
Beispiel 1	0/1/2//3
Beispiel 2	2/2/0//4
Beispiel 3	1/3/3//7
Beispiel 4	6/3/2//11
Beispiel 5	1/1/0//2
Beispiel 6	2/3/2//7
Beispiel 7	8/2/0//10
Beispiel 8	6/2/1//9

Legende: a/b/c//d

- a: Löcher > 8 mm
- b: Löcher 4 – 8 mm
- c: Löcher 1 – 3 mm
- d: Summe

Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, dass durch Zugabe geringer Mengen an Levamelt die Knickbruchfestigkeit verbessert werden kann. Insbesondere die Anzahl der großen Löcher > 8 mm ist deutlich reduziert worden.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend
 - A) 99,9 bis 50 Gewichtsprozent Polyamid und
 - B) 0,1 bis 50 Gewichtsprozent Copolymerisate enthaltend Olefine und Vinylacetate.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei
 - B) Polyalkylenvinylacetat darstellt.
3. Zusammensetzung gemäß einem oder mehrere der vorangegangenen Ansprüche, wobei B Ethylen-Vinylacetat-Polymer darstellt.
4. Zusammensetzung gemäß einem oder mehrere der vorangegangenen Ansprüche, wobei der Gewichtsanteil Vinylacetat bezogen auf Komponente B 30-99 Gewichtsprozent beträgt.
5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, wobei der Gewichtsanteil 40-95 Gewichtsprozent beträgt.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, wobei der Gewichtsanteil 80-90 Gewichtsprozent beträgt.
7. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, wobei mindestens ein nanoskaliger Füllstoff enthalten ist.
8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, wobei der nanoskalige Füllstoff ein Schichtsilikat darstellt.

9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7 bis 8, wobei der nanoskalige Füllstoff aus der Gruppe der Oxide und Oxidhydrate von Metallen oder Halbmetallen ausgewählt ist.
10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7 bis 9, wobei der nanoskalige Füllstoff im Bereich von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent bezogen auf das Polyamid eingesetzt wird.
11. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 durch Schmelzcompoundierung der Bestandteile, wobei nanoskalige Füllstoffe und Elastomere sowohl gemeinsam, wie auch getrennt voneinander zudosiert werden können.
12. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 durch Schmelzcompoundierung der Bestandteile, wobei das Elastomer als Masterbatch oder als Granulatmischung eingearbeitet wird.
13. Verwendung von Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern, ein- oder mehrschichtigen Folien oder Hohlkörpern.
14. Formkörper, ein- oder mehrschichtige Folien oder Hohlkörper hergestellt aus Formmassen gemäß Anspruch 1.
15. Verwendung von Hohlkörpern gemäß Anspruch 14 als Leitung und/oder Tanks.
16. Verwendung von Copolymerisaten aus Olefinen und Vinylacetat zur Verbesserung des Knickbruchs von Thermoplasten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 03/08978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L77/00 C08L23/08 C08K11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0175, no. 16 (C-1112), 17 September 1993 (1993-09-17) & JP 5 140386 A (TORAY IND INC), 8 June 1993 (1993-06-08) abstract	1-6
A	WO 00/23506 A (WOLFF WALSRÖDE AG ; BRANDT RAINER (DE); EGGERS HOLGER (DE); GASSE ANDR) 27 April 2000 (2000-04-27) page 9, line 2 - line 5; claims 1,4	1-16
A	US 4 613 644 A (IKARI KYOICHIRO ET AL) 23 September 1986 (1986-09-23) claims 1-16	1-16



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2004

Date of mailing of the international search report

28/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 03/08978

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 5140386	A	08-06-1993	NONE
WO 0023506	A	27-04-2000	DE 19847844 A1 20-04-2000
			DE 19847845 A1 27-04-2000
			DE 19935324 A1 01-02-2001
			DE 19937117 A1 08-02-2001
			AT 233295 T 15-03-2003
			AU 6089299 A 08-05-2000
			AU 6199399 A 08-05-2000
			AU 6199499 A 08-05-2000
			AU 6339099 A 08-05-2000
			CA 2347086 A1 27-04-2000
			CA 2347112 A1 27-04-2000
			CA 2347114 A1 27-04-2000
			CA 2347238 A1 27-04-2000
			DE 59904400 D1 03-04-2003
			WO 0023506 A1 27-04-2000
			WO 0023507 A1 27-04-2000
			WO 0023512 A1 27-04-2000
			WO 0023515 A1 27-04-2000
			EP 1129130 A1 05-09-2001
			EP 1129126 A1 05-09-2001
			EP 1129127 A1 05-09-2001
			EP 1131382 A1 12-09-2001
			JP 2002527592 T 27-08-2002
			JP 2002527593 T 27-08-2002
			JP 2002527594 T 27-08-2002
			JP 2002527596 T 27-08-2002
			US 6627324 B1 30-09-2003
			AT 244274 T 15-07-2003
			AU 6333299 A 08-05-2000
			CA 2347111 A1 27-04-2000
			DE 59906209 D1 07-08-2003
			WO 0023508 A1 27-04-2000
			EP 1131374 A1 12-09-2001
			JP 2002527276 T 27-08-2002
US 4613644	A	23-09-1986	JP 1856062 C 07-07-1994
			JP 5064170 B 14-09-1993
			JP 60199040 A 08-10-1985
			JP 1800924 C 12-11-1993
			JP 5006579 B 26-01-1993
			JP 60238345 A 27-11-1985
			DE 3587390 D1 15-07-1993
			DE 3587390 T2 13-01-1994
			EP 0165383 A2 27-12-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08978

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L77/00 C08L23/08 C08K11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0175, Nr. 16 (C-1112), 17. September 1993 (1993-09-17) & JP 5 140386 A (TORAY IND INC), 8. Juni 1993 (1993-06-08) Zusammenfassung	1-6
A	WO 00/23506 A (WOLFF WALSRÖDE AG ; BRANDT RAINER (DE); EGGERS HOLGER (DE); GASSE ANDR) 27. April 2000 (2000-04-27) Seite 9, Zeile 2 - Zeile 5; Ansprüche 1,4	1-16
A	US 4 613 644 A (IKARI KYOICHIRO ET AL) 23. September 1986 (1986-09-23) Ansprüche 1-16	1-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glanddier, A

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08978

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 5140386	A	08-06-1993	KEINE
WO 0023506	A	27-04-2000	DE 19847844 A1 20-04-2000
			DE 19847845 A1 27-04-2000
			DE 19935324 A1 01-02-2001
			DE 19937117 A1 08-02-2001
			AT 233295 T 15-03-2003
			AU 6089299 A 08-05-2000
			AU 6199399 A 08-05-2000
			AU 6199499 A 08-05-2000
			AU 6339099 A 08-05-2000
			CA 2347086 A1 27-04-2000
			CA 2347112 A1 27-04-2000
			CA 2347114 A1 27-04-2000
			CA 2347238 A1 27-04-2000
			DE 59904400 D1 03-04-2003
			WO 0023506 A1 27-04-2000
			WO 0023507 A1 27-04-2000
			WO 0023512 A1 27-04-2000
			WO 0023515 A1 27-04-2000
			EP 1129130 A1 05-09-2001
			EP 1129126 A1 05-09-2001
			EP 1129127 A1 05-09-2001
			EP 1131382 A1 12-09-2001
			JP 2002527592 T 27-08-2002
			JP 2002527593 T 27-08-2002
			JP 2002527594 T 27-08-2002
			JP 2002527596 T 27-08-2002
			US 6627324 B1 30-09-2003
			AT 244274 T 15-07-2003
			AU 6333299 A 08-05-2000
			CA 2347111 A1 27-04-2000
			DE 59906209 D1 07-08-2003
			WO 0023508 A1 27-04-2000
			EP 1131374 A1 12-09-2001
			JP 2002527276 T 27-08-2002
US 4613644	A	23-09-1986	JP 1856062 C 07-07-1994
			JP 5064170 B 14-09-1993
			JP 60199040 A 08-10-1985
			JP 1800924 C 12-11-1993
			JP 5006579 B 26-01-1993
			JP 60238345 A 27-11-1985
			DE 3587390 D1 15-07-1993
			DE 3587390 T2 13-01-1994
			EP 0165383 A2 27-12-1985